

08

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number (Emperor's year): 11100294 A

(43) Date of publication of application: 13 . 04 . 99

<p>(51) Int. Cl</p> <p>C30B 29/04 C23C 16/26 C23C 16/50 H01L 21/205 H01L 21/314</p>	
<p>(21) Application number: 09259833</p> <p>(22) Date of filing: 25 . 09 . 97</p>	<p>(71) Applicant: SANYO ELECTRIC CO LTD</p> <p>(72) Inventor: HIRANO HITOSHI KURAMOTO KEIICHI DOMOTO YOICHI</p>

(54) HARD CARBON THIN FILM AND ITS PRODUCTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve adhesion of the thin film to a substrate, or the like by forming a gradient structure of the thin film, such that the (sp<sup>2</sup> bonds)/(sp<sup>3</sup> bonds) ratio (sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio) values of constituent carbon atoms of the thin film are gradually decreased in the direction from the substrate side to the surface side of the thin film.

SOLUTION: Generally, the sp<sup>2</sup> bonds of carbon atoms exist in graphite and the sp<sup>3</sup> bonds of carbon atoms exist in a diamond and also, the sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> bonds of carbon atoms coexist in diamond-like carbon. In this thin film, the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio of the constituent carbon atoms is

changed so as to be decreased in the thickness direction, to improve adhesion of the thin film to a substrate the like. The sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio preferably includes values in the range of 0 to 3. That is, such a state that in the surface of the thin film, no sp<sup>2</sup> bond exists and only the sp<sup>3</sup> bonds exist, is included and at this time, the surface of the thin film has high film hardness and large internal stress. Also, on the substrate side of the thin film, the sp<sup>2</sup> bonds are increased to reduce the internal stress and to improve the adhesion to the substrate. This hard carbon thin film is preferably formed by a plasma CVD (chemical vapor deposition) method, while e.g. changing the kinetic energy of ion species in a plasma so as to change the sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> ratio with film formation time.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-100294

(43)公開日 平成11年(1999) 4月13日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 3 0 B 29/04		C 3 0 B 29/04 B
C 2 3 C 16/26		C 2 3 C 16/26
	16/50	16/50
H 0 1 L 21/205		H 0 1 L 21/205
	21/314	21/314 A
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)		

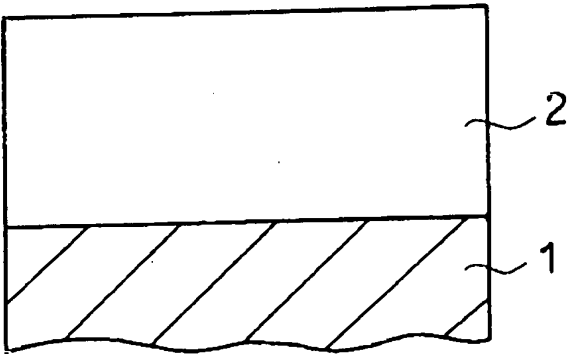
(21)出願番号	特願平9-259833	(71)出願人	000001889 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
(22)出願日	平成9年(1997) 9月25日	(72)発明者	平野 均 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	蔵本 慶一 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(72)発明者	堂本 洋一 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三 洋電機株式会社内
		(74)代理人	弁理士 目次 誠 (外1名)

(54)【発明の名称】 硬質炭素薄膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 高い膜硬度を有し、かつ基板等の下地層に対する密着性に優れた硬質炭素被膜及びその製造方法を得る。

【解決手段】 基板1上に設けられる硬質炭素薄膜において、薄膜2を構成する炭素原子のSP<sup>2</sup> / SP<sup>3</sup> 比が基板1側から表面側に向かって減少する傾斜構造を有することを特徴としている。



(2)

特開平11-100294

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 薄膜を構成する炭素原子の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が下地側から表面側に向かって減少する傾斜構造を有することを特徴とする硬質炭素薄膜。

【請求項2】 少なくとも2層を積層することにより構成されている硬質炭素薄膜であって、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が下地側から表面側に向かって減少する傾斜構造を有するように、前記各層における $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が前記各層単位で下地側から表面側に向かって順次減少していることを特徴とする硬質炭素薄膜。

【請求項3】 薄膜を構成する炭素原子の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加する傾斜構造を有することを特徴とする硬質炭素薄膜。

【請求項4】 少なくとも2層を積層することにより構成されている硬質炭素薄膜であって、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加する傾斜構造を有するように、前記各層における $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が前記各層単位で下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加していることを特徴とする硬質炭素薄膜。

【請求項5】 前記 $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比が0～3の範囲で変化していることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜。

【請求項6】 前記硬質炭素薄膜が、結晶性ダイヤモンド薄膜、非晶質ダイヤモンド状炭素薄膜、または結晶構造を部分的に含むダイヤモンド状炭素薄膜である請求項1～5のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜。

【請求項7】 前記硬質炭素薄膜が、基板上に設けられた中間層の上に設けられていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜。

【請求項8】 請求項1～7のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する方法であって、

前記薄膜形成に関与するプラズマ中のイオン種の運動エネルギーを成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比を変化させることを特徴とする硬質炭素薄膜の製造方法。

【請求項9】 請求項1～7のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する方法であって、

反応系に導入する水量を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比を変化させることを特徴とする硬質炭素薄膜の製造方法。

【請求項10】 請求項1～7のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する方法であって、

基板温度を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比を変化させることを特徴とする硬質炭素薄膜の製造方法。

【請求項11】 請求項1～7のいずれか1項に記載の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する方法であって、

前記薄膜形成に関与するイオン種を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2$ 結合/ $SP^3$ 結合の比を変化させることを特徴とする硬質炭素薄膜の製造方法。

【請求項12】 プラズマCVD法により薄膜を形成する方法であって、

前記薄膜形成に関与するイオン種を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向に組成または構造を変化させることを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項13】 前記薄膜が硬質炭素薄膜である請求項12に記載の薄膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬質炭素薄膜及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】硬質炭素薄膜は、硬度、抵抗率、化学的安定性等に優れているため、回転圧縮機などの圧縮機の摺動部品、電気シェーバー等の刃物等における保護膜としての応用、あるいは太陽電池の構成層、薄膜磁気ヘッドの保護膜、SAWデバイス等の保護膜など、電子デバイスや半導体等における機能性薄膜としての応用が期待されている。

【0003】上記の用途において硬質炭素薄膜を設ける場合、下地層との密着性が問題となる場合がある。基板等の下地層に対する密着性を改良する方法としては、下地層と硬質炭素薄膜との間にシリコンの中間層を設ける方法が提案されている（特開平1-317197号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来の方法では密着性の向上は可能であるものの、膜厚が厚くなると薄膜の内部応力の影響等により硬質炭素薄膜が基板等の下地層から剥離してしまう場合があった。また、中間層の形成は別工程となるため、製造工程が複雑になるという問題があった。

【0005】このような観点から、従来より基板等の下地層に対する密着性を改良することができる硬質炭素薄膜が求められている。本発明の目的は、高い膜硬度を有し、かつ基板等の下地層に対する密着性に優れた硬質炭素薄膜及びその製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の局面に従う硬質炭素薄膜は、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2$ 結

合/ $SP^3$  結合の比(以下、「 $SP^2/SP^3$  比」という)が下地側から表面側に向かって減少する傾斜構造を有することを特徴としている。

【0007】本発明の第2の局面に従う硬質炭素薄膜は、少なくとも2層を積層することにより構成されている硬質炭素薄膜であり、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2/SP^3$  比が下地側から表面側に向かって減少する傾斜構造を有するように、各層における $SP^2/SP^3$  比が各層単位で下地側から表面側に向かって順次減少していることを特徴としている。

【0008】本発明の第3の局面に従う硬質炭素薄膜は、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2/SP^3$  比が下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加する傾斜構造を有することを特徴としている。

【0009】本発明の第4の局面に従う硬質炭素薄膜は、少なくとも2層を積層することにより構成されている硬質炭素薄膜であり、薄膜を構成する炭素原子の $SP^2/SP^3$  比が下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加する傾斜構造を有するように、各層における $SP^2/SP^3$  比が各層単位で下地側から表面側に向かって一旦減少した後増加していることを特徴としている。

【0010】炭素原子の $SP^2$  結合及び $SP^3$  結合は、共に炭素原子の化学結合形態を示しており、一般にダイヤモンド中の炭素結合は $SP^3$  結合であり、グラファイト中の炭素原子は $SP^2$  結合であることが知られている。非晶質のダイヤモンド状炭素薄膜や結晶構造を部分的に有するダイヤモンド状炭素薄膜においては、このような $SP^3$  結合と $SP^2$  結合が混在したような状態をとり得ることが知られている。本発明では、このような $SP^2/SP^3$  比を上述のように膜厚方向に変化させることを特徴としている。

【0011】本発明において $SP^2/SP^3$  比を変化させる範囲としては、0～3の範囲内であることが好ましい。従って、本発明では、 $SP^2/SP^3$  比が0である、すなわち、 $SP^2$  結合が存在せず $SP^3$  結合のみであるような構造を含む範囲内で $SP^2/SP^3$  比が変化してもよい。

【0012】一般に $SP^2/SP^3$  比が大きくなると、 $SP^2$  結合が増加するため、内部応力が低く、基板等の下地層に対する密着性が良好になる傾向にある。また、 $SP^2/SP^3$  比が小さくなると、 $SP^3$  結合が増加するので、膜硬度が高くなり、内部応力が大きくなる傾向にある。

【0013】本発明における硬質炭素薄膜中の $SP^2/SP^3$  比は、電子線エネルギー損失分光法(EELS)により測定することができる。本発明における硬質炭素薄膜には、結晶性ダイヤモンド薄膜、非晶質ダイヤモンド状炭素薄膜、及び結晶構造を部分的に有するダイヤモンド状炭素薄膜が含まれる。従って、膜厚方向における $SP^2/SP^3$  比の変化に伴い、非晶質を含む割合や結

晶構造を含む割合等が変化してもよい。

【0014】本発明における硬質炭素薄膜は、一般的な薄膜形成方法により形成することができるが、好ましくはECRプラズマCVD法などのプラズマCVD法により形成される。また、スパッタリング法や、イオンガン等を用いたイオン照射による膜形成法などの物理的な薄膜形成方法により形成してもよい。さらには、上記のプラズマCVD法、スパッタリング法、及びイオン照射法など複数の方法を組み合わせて薄膜を形成してもよい。

【0015】本発明の硬質炭素薄膜は、基板等の上に中間層を設け、この中間層の上に形成してもよい。このような中間層の材料としては、例えば、Si、Ti、Zr、W、Mo、Ru、Ge等の単体及びこれらの酸化物、窒化物、炭化物などを挙げることができる。これらの中間層を形成する場合は、例えばマグネトロンRFスパッタリング法などにより形成することができる。例えば、アルゴンプラズマ中でこれらのイオンをスパッタリングし、形成することができる。また酸化物や窒化物は、これらのスパッタリングと同時にチャンバー内に酸素または窒素ガスを導入することにより形成することができる。中間層の膜厚としては、20Å～3000Å程度が一般的である。

【0016】上記本発明の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する第1の方法としては、薄膜形成に関与するプラズマ中のイオン種の運動エネルギーを成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2/SP^3$  比を変化させることを特徴とする製造方法が挙げられる。このようなイオン種の運動エネルギーは、例えば、プラズマ発生室と基板との間に、電圧を印加したグリッドを設け、このグリッドによりイオン種に加速エネルギーを付与することにより変化させることができる。

【0017】上記本発明の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する第2の方法としては、反応系に導入する水素量を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2/SP^3$  比を変化させることを特徴とする製造方法が挙げられる。

【0018】上記本発明の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する第3の方法としては、基板温度を成膜時間と共に変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2/SP^3$  比を変化させることを特徴とする製造方法が挙げられる。

【0019】上記本発明の硬質炭素薄膜をプラズマCVD法により製造する第4の方法としては、薄膜形成に関与するイオン種を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向の $SP^2/SP^3$  比を変化させることを特徴とする製造方法が挙げられる。例えば、硬質炭素薄膜の形成において薄膜形成に関与するイオン種としては、 $CH_3^+$  や $CH_2^+$  などのイオン種が考えられるが、このようなイオン種を変化させることによ

り $SP^2/SP^3$ 比を膜厚方向に変化させることができる。なお、上記第1の方法～第4の方法は、単独で行ってもよいし、複数の方法を組み合わせて行ってもよい。

【0020】本発明の薄膜形成方法は、薄膜中における膜厚方向に組成または構造を変化させることができるプラズマCVD法による薄膜形成方法であり、薄膜形成に関与するイオン種を成膜時間に伴って変化させることにより、薄膜中における膜厚方向に組成または構造を変化させることを特徴としている。例えば、硬質炭素薄膜を形成する場合、上述のように、薄膜形成に関与するイオン種としては、 $CH_3^+$ や $CH_2^+$ などのイオン種があるが、これらのイオン種を変化させることにより、例えば $SP^2/SP^3$ 比を変化させて組成または構造を変化させることができる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の局面に従う一実施例を示す断面図である。基板1の上には、硬質炭素薄膜2が形成されている。

【0022】図2は、図1に示す硬質炭素薄膜2内の膜厚方向の $SP^2/SP^3$ 比の変化を示す図である。図2に示すように、 $SP^2/SP^3$ 比は、基板側から表面側に向かって膜厚方向に減少している。従って、硬質炭素薄膜2の基板1側の近傍は、 $SP^2/SP^3$ 比が大きく、従って内部応力が低く、かつ基板1との密着性の良好な組成となっている。また、硬質炭素薄膜2の表面側近傍では、 $SP^2/SP^3$ 比が小さく、従って硬度が高く、かつ内部応力の高い組成となっている。

【0023】図3は、本発明の第2の局面に従う一実施例を示す断面図である。基板1の上には、硬質炭素薄膜3が設けられている。硬質炭素薄膜3は、複数の層3a～3eを積層することにより構成されている。

【0024】図4は、図3に示す硬質炭素薄膜3内の膜厚方向の $SP^2/SP^3$ 比の変化を示す図である。図4に示すように、 $SP^2/SP^3$ 比は、基板側から表面側に向かって、段階的に各層毎に小さくなっている。図4に示すように、本実施例では、各層内での $SP^2/SP^3$ 比はほぼ一定しており、下方の層よりも $SP^2/SP^3$ 比の小さな層を順次積層することにより、硬質炭素薄膜3が構成されている。基板1に近い層3aは $SP^2/SP^3$ 比が大きく、従って内部応力が小さく、基板1に対する密着性の良好な組成となっている。表面側に位置する層3eは、 $SP^2/SP^3$ 比が小さく、従って膜硬度が高く、内部応力の高い組成となっている。

【0025】図5は、本発明の第3の局面に従う一実施例の硬質炭素薄膜内における $SP^2/SP^3$ 比の膜厚方向における変化を示す図である。本実施例における硬質炭素薄膜は、図1に示す実施例と同様に、基板上に設けられている。 $SP^2/SP^3$ 比は、基板側から表面側に向かって一旦減少し、膜厚方向の中央部で最小値となった後、増加している。従って、硬質炭素薄膜の基板側の

近傍及び表面側の近傍では、 $SP^2/SP^3$ 比が大きく、従って内部応力が小さい組成となっている。薄膜の中央部では、 $SP^2/SP^3$ 比が小さくなっており、従って膜硬度が高く、内部応力が高くなっている。また、薄膜の表面は $SP^2/SP^3$ 比が大きいので、きわめて平滑な表面となっている。従って、第3の局面に従えば、薄膜全体としての硬度が高く、かつ平滑な表面を有する薄膜とすることができる。

【0026】図6は、本発明の第4の局面に従う一実施例の硬質炭素薄膜内の膜厚方向における $SP^2/SP^3$ 比の変化を示す図である。本実施例の硬質炭素薄膜は、図3に示す実施例と同様に、基板1の上に、複数の層3a～3eを積層することにより構成されている。図6に示すように、本実施例では、基板側から表面側に向かって $SP^2/SP^3$ 比が各層毎に減少し、中央の層3cにおいて $SP^2/SP^3$ 比が最小値となり、その後表面側に向かって各層毎に $SP^2/SP^3$ 比が大きくなっている。従って、基板側の層と表面側の層において、 $SP^2/SP^3$ 比が大きくなっており、内部応力が低くなっている。中央部の層では、 $SP^2/SP^3$ 比が最も小さくなっており、従って膜硬度が高く、内部応力が高くなっている。また、薄膜の表面は $SP^2/SP^3$ 比が大きいので、きわめて平滑な表面となっている。従って、第4の局面に従えば、薄膜全体としての硬度が高く、かつ平滑な表面を有する薄膜とすることができる。

【0027】図7は、本発明の硬質炭素薄膜を形成することができるECRプラズマCVD装置の一例を示す概略断面図である。図7を参照して、真空チャンバー18には、プラズマ発生室14が設けられている。プラズマ発生室14には、導波管12の一端が取り付けられており、導波管12の他端には、マイクロ波供給手段11が設けられている。マイクロ波供給手段11で発生したマイクロ波は、導波管12及びマイクロ波導入窓13を通じて、プラズマ発生室14に導かれる。

【0028】プラズマ発生室14には、プラズマ発生室14内にアルゴン(Ar)ガスなどの放電ガスとメタン( $CH_4$ )、水素( $H_2$ )などの原料ガスを導入するためのガス導入管15が設けられている。また、プラズマ発生室14の周囲には、プラズマ磁界発生装置16が設けられている。マイクロ波による高周波磁界と、プラズマ磁界発生装置16からの磁界を作用させることにより、プラズマ発生室14内に高密度のECRプラズマが形成される。

【0029】真空チャンバー18内には、基板ホルダー17が設けられており、基板ホルダー17の上に、基板10が載せられている。本実施例では、基板10として、回転圧縮機の摺動部品であるベーン(材質:高速度工具鋼)が用いられている。

【0030】プラズマ発生室14と基板10との間の領域に、グリッド19が設けられている。このグリッド1

9には、直流電源20の陰極が接続されている。この直流電源20の接続により、グリッド19に負の電圧が印加される。グリッド19に負の電圧を印加することにより、プラズマ発生室14内のプラズマ中の正のイオンに加速エネルギーが加えられ、基板10上に加速エネルギーが与えられた正のイオンが照射される。従って、グリッドに印加する電圧を制御することにより、プラズマ中のイオンの運動エネルギーを制御することができる。具体的には、グリッド19に印加する加速電圧を高めることにより、イオンの運動エネルギーを高くすることができる。

#### 【0031】実施例1

本実施例では、図7に示す装置を用いて、基板側から表面側に向かって $SP^2/SP^3$ 比が順次一様に減少する傾斜構造を有する硬質炭素薄膜を形成する。

【0032】まず、真空チャンバー18内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Torrに排気する。次に、プラズマ発生室14内にArガスを $2.5 \times 10^{-4}$  Torr、 $CH_4$ ガスを $3.0 \times 10^{-4}$  Torrとなるように供給して、プラズマ発生室14内にAr及び $CH_4$ のプラズマを発生させる。

【0033】次に、グリッド19に印加する加速電圧を、図8に示すように、成膜初期の最初の1分間は2kVとし、その後成膜時間に伴って電圧を減少させ、最終的に200Vまで減少させて硬質炭素薄膜の形成を行う。このとき、同時に、 $H_2$ ガスをガス導入管15から導入し、その導入量を、図9に示すように、成膜後開始1分後から成膜時間と共に、順次増加させ、最終的に $5.0 \times 10^{-3}$  Torrとなるまで増加させる。

【0034】以上のようにして、硬質炭素薄膜を基板10上に形成した。得られた硬質炭素薄膜について、電子線エネルギー損失分光法(EELS)により、膜厚方向における $SP^2/SP^3$ 比の変化を測定した。その結果、基板側近傍の成膜初期の1分間で成膜した部分では、 $SP^2/SP^3$ 比が3であったのに対し、表面側では $SP^2/SP^3$ 比が0であり、 $SP^2$ は存在せず $SP^3$ のみであった。また基板側は非晶質ダイヤモンド状炭素であったのに対し、表面側は結晶性のダイヤモンドとなっていた。

【0035】得られた硬質炭素薄膜の表面側の硬度を測定したところ、7000HVであった。比較例1-1として、グリッドの加速電圧を成膜初期から成膜終了までの間2kVと一定にして形成した薄膜を製造し、この薄膜の硬度を測定したところ、4000HVであった。

【0036】さらに、得られた硬質炭素薄膜について基板に対する密着性を評価するため、ビッカース圧子による押し込み試験(荷重: 2kg)を行った。試験サンプル個数を50個とし、剥離した個数を数え剥離個数として評価した。比較例1-2として、成膜の間グリッドに加速電圧を与えずに薄膜を形成し、この薄膜についても

同様にビッカース圧子による押し込み試験を行った。本発明に従う実施例1の剥離個数は0個であったのに対し、比較例1-2の剥離個数は26個であった。以上のことから明かなように、本発明に従う硬質炭素薄膜は、高い硬度を有すると共に、密着性においても優れていることがわかる。

#### 【0037】実施例2

本実施例では、図7に示す装置を用いて、基板側から表面側に向かって $SP^2/SP^3$ 比が2段階で減少する傾斜構造を有する硬質炭素薄膜を形成する。

【0038】まず、真空チャンバー18内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$  Torrに排気する。次に、プラズマ発生室14内にArガスを $2.5 \times 10^{-4}$  Torr、 $CH_4$ ガスを $3.0 \times 10^{-4}$  Torrとなるように供給して、プラズマ発生室14内にAr及び $CH_4$ のプラズマを発生させる。

【0039】次に、グリッド19に印加する加速電圧を、図10に示すように、成膜初期の最初の1分間は2kVとし、その後成膜終了まで200Vに維持して硬質炭素薄膜の形成を行う。このとき、同時に、 $H_2$ ガスをガス導入管15から導入する。図11に示すように、成膜後開始1分後 $H_2$ ガスの導入を開始し、導入量は成膜終了まで $5.0 \times 10^{-3}$  Torrに維持する。

【0040】以上のようにして、硬質炭素薄膜を基板10上に形成した。得られた硬質炭素薄膜について、電子線エネルギー損失分光法(EELS)により、膜厚方向における $SP^2/SP^3$ 比の変化を測定した。その結果、基板側近傍の成膜初期の1分間で成膜した部分では、 $SP^2/SP^3$ 比が3であったのに対し、これより上方の部分では $SP^2/SP^3$ 比が0であり、 $SP^2$ は存在せず $SP^3$ のみであった。また基板側は非晶質ダイヤモンド状炭素であったのに対し、これより上方の部分は結晶性のダイヤモンドとなっていた。

【0041】得られた硬質炭素薄膜の表面側の硬度を測定したところ、8000HVであった。比較例2-1として、グリッドの加速電圧を成膜初期から成膜終了までの間2kVと一定にして形成した薄膜を製造し、この薄膜の硬度を測定したところ、4000HVであった。

【0042】さらに、得られた硬質炭素薄膜について基板に対する密着性を評価するため、ビッカース圧子による押し込み試験(荷重: 2kg)を行った。試験サンプル個数を50個とし、剥離した個数を数え剥離個数として評価した。比較例2-2として、成膜の間グリッドに加速電圧を与えずに薄膜を形成し、この薄膜についても同様にビッカース圧子による押し込み試験を行った。本発明に従う実施例2の剥離個数は0個であったのに対し、比較例2-2の剥離個数は26個であった。以上のことから明かなように、本発明に従う硬質炭素薄膜は、高い硬度を有すると共に、密着性においても優れていることがわかる。

## 【0043】実施例3

本実施例では、図7に示す装置を用いて、基板側から表面側に向かって $SP^2/SP^3$ 比が順次一様に減少する傾斜構造を有する硬質炭素薄膜を形成する。

【0044】まず、真空チャンバー18内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気する。次に、プラズマ発生室14内にArガスを $2.5 \times 10^{-4}$ Torr、 $CH_4$ ガスを $3.0 \times 10^{-4}$ Torrとなるように供給して、プラズマ発生室14内にAr及び $CH_4$ のプラズマを発生させる。

【0045】グリッド19には、薄膜形成の間常に一定の1kVの電圧を印加する。基板温度を図12に示すように、成膜初期の最初の1分間は $20^\circ\text{C}$ （室温）にしておき、成膜開始1分後から加熱し成膜開始3分後に約 $800^\circ\text{C}$ まで上昇させ、その後成膜終了まで約 $800^\circ\text{C}$ を維持する。なお、水素ガスは、成膜の間 $5.0 \times 10^{-3}$ Torrとなるように供給する。

【0046】以上のようにして、硬質炭素薄膜を基板10上に形成した。得られた硬質炭素薄膜について、電子線エネルギー損失分光法（EELS）により、膜厚方向における $SP^2/SP^3$ 比の変化を測定した。その結果、基板側近傍の成膜初期の1分間で成膜した部分では、 $SP^2/SP^3$ 比が3であったのに対し、これより上方の部分では $SP^2/SP^3$ 比が0であり、 $SP^2$ は存在せず $SP^3$ のみであった。また基板側は非晶質ダイヤモンド状炭素であったのに対し、これより上方の部分は結晶性のダイヤモンドとなっていた。

【0047】得られた硬質炭素薄膜の表面側の硬度を測定したところ、 $7000\text{Hv}$ であった。さらに、得られた硬質炭素薄膜について基板に対する密着性を評価するため、ビッカース圧子による押し込み試験（荷重： $2\text{kg}$ ）を行った。試験サンプル個数を50個とし、剥離した個数を数え剥離個数として評価したところ、剥離個数は0個であった。以上のことから明かなように、本発明に従う硬質炭素薄膜は、高い硬度を有すると共に、密着性においても優れていることがわかる。

## 【0048】実施例4

本実施例では、図7に示す装置を用いて、 $SP^2/SP^3$ 比が基板側から表面側に向かって一旦減少し、膜厚方向の中央部で最小となった後に増加する傾斜構造を有する硬質炭素薄膜を形成する。

【0049】まず、真空チャンバー18内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気する。次に、プラズマ発生室14内にArガスを $2.5 \times 10^{-4}$ Torr、 $CH_4$ ガスを $3.0 \times 10^{-4}$ Torrとなるように供給して、プラズマ発生室14内にAr及び $CH_4$ のプラズマを発生させる。

【0050】次に、グリッド19に印加する加速電圧を、図13に示すように、成膜初期の最初の1分間は $2\text{kV}$ とし、その後成膜時間に伴って電圧を減少させ、成

膜開始10分後に $200\text{V}$ の最小値とした後、再び増加させ最終的に $2\text{kV}$ となるように制御して硬質炭素薄膜の形成を行う。この時、同時に、 $H_2$ ガスの導入量を、図14に示すように、成膜開始1分後から成膜時間と共に順次増加させ、成膜時間10分の時点で最大値の $5.0 \times 10^{-3}$ Torrとした後、再び減少させ、成膜終了前1分後に導入量を0とする。

【0051】以上のようにして得られた硬質炭素薄膜の表面側の硬度を測定したところ、 $6000\text{Hv}$ であった。また、該薄膜の表面厚さ（ $R_{\text{max}}$ ）を粗さ計により測定したところ、 $20\text{\AA}$ であり、きわめて平滑な表面であることがわかった。

## 【0052】実施例5

本実施例では、図7に示す装置を用いて、 $SP^2/SP^3$ 比が基板側から表面側に向かって一旦段階的に減少し、膜厚方向の中央部で最小となった後、再び段階的に増加する傾斜構造を有する硬質炭素薄膜を形成する。

【0053】まず、真空チャンバー18内を $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Torrに排気する。次に、プラズマ発生室14内にArガスを $2.5 \times 10^{-4}$ Torr、 $CH_4$ ガスを $3.0 \times 10^{-4}$ Torrとなるように供給して、プラズマ発生室14内にAr及び $CH_4$ のプラズマを発生させる。

【0054】次に、グリッド19に印加する加速電圧を、図15に示すように、成膜時間0～4分の間 $2\text{kV}$ 、成膜時間4～8分の間 $1\text{kV}$ 、成膜時間8～12分の間 $200\text{V}$ 、成膜時間12～16分の間 $1\text{kV}$ 、成膜時間16～20分の間 $2\text{kV}$ となるように段階的に変化させて硬質炭素薄膜の形成を行う。この時、同時に、 $H_2$ ガスの導入量を、図16に示すように、成膜時間0～4分の間0、成膜時間4～8分の間 $2.5 \times 10^{-3}$ Torr、成膜時間8～12分の間 $5.0 \times 10^{-3}$ Torr、成膜時間12～16分の間 $2.5 \times 10^{-3}$ Torr、成膜時間16～20分の間0となるように段階的に変化させる。

【0055】以上のようにして得られた硬質炭素薄膜の表面側の硬度を測定したところ $7000\text{Hv}$ であった。また、該薄膜の表面粗さ（ $R_{\text{max}}$ ）を粗さ計により測定したところ、 $20\text{\AA}$ であり、きわめて平滑な表面を有することがわかった。

【0056】上記実施例では、ECRプラズマCVD法により硬質炭素薄膜を形成したが、その他の方法、例えばRFプラズマCVD法により硬質炭素薄膜を形成してもよい。

【0057】上記実施例においては、グリッドの加速電圧を変化させる方法、反応室内に導入する水素量を変化させる方法、及び基板温度を変化させる方法により、 $SP^2/SP^3$ 比を膜厚方向に変化させているが、その他の方法として、基板に高周波電力を印加し、これによって発生する負のバイアス電圧を変化させることによって

も、 $SP^2 / SP^3$  比を膜厚方向に変化させることができる。また、反応系中に酸素を導入し、これによって  $SP^2$  結合の成長を阻止することにより、硬質炭素薄膜中の  $SP^2 / SP^3$  比を変化させてもよい。

【0058】上記実施例では、基板として回転圧縮機の摺動部品であるベーンを用いたが、本発明はこれに限定されるものではなく、その他の電気シェーバー刃等の摺動部品を基板として用いてもよく、また本発明の硬質炭素薄膜は、太陽電池の構成層、薄膜磁気ヘッドの保護膜、SAWデバイスの保護膜や伝搬膜などとして応用することもできる。

【0059】また、上記実施例では、摺動部品として、高速度工具鋼の摺動部品を示したが、摺動部品の材質はこれに限定されるものではなく、その他の鋼、並びに、鉄系合金、鋳鉄（モノクロ鋳鉄）、アルミニウム合金、カーボン（アルミニウム含浸カーボン）、セラミックス（Ti、Al、Zr、Si、W、Moの酸化物、窒化物、炭化物）、Ni合金、ステンレス鋼などからなる摺動部品にも本発明を適用することができる。

【0060】  
【発明の効果】本発明によれば、高い膜硬度を有し、かつ基板等の下地層に対する密着性に優れた硬質炭素薄膜とすることができる。

【図面の簡単な説明】  
【図1】本発明の第1の局面に従う一実施例を示す断面図。

【図2】図1に示す実施例の硬質炭素薄膜における膜厚方向の  $SP^2 / SP^3$  比の変化を示す図。

【図3】本発明の第2の局面に従う一実施例を示す断面図。

【図4】図3に示す実施例の硬質炭素薄膜における膜厚方向の  $SP^2 / SP^3$  比の変化を示す図。

【図5】本発明の第3の局面に従う実施例の硬質炭素薄膜における膜厚方向の  $SP^2 / SP^3$  比の変化を示す図。

【図6】本発明の第4の局面に従う実施例の硬質炭素薄膜における膜厚方向の  $SP^2 / SP^3$  比の変化を示す

図。  
【図7】本発明に従う硬質炭素薄膜を形成することができるECRプラズマCVD装置の一例を示す概略構成図。

【図8】本発明に従う実施例におけるグリッドに印加する加速電圧の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図9】本発明に従う実施例における反応系に導入する水素量の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図10】本発明に従う実施例におけるグリッドに印加する加速電圧の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図11】本発明に従う実施例における反応系に導入する水素量の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図12】本発明に従う実施例における基板温度の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図13】本発明に従う実施例におけるグリッドに印加する加速電圧の成膜時間に伴う変化を示す図。

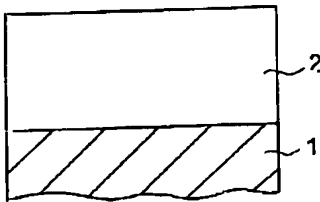
【図14】本発明に従う実施例における反応系に導入する水素量の成膜時間に伴う変化を示す図。

【図15】本発明に従う実施例におけるグリッドに印加する加速電圧の成膜時間に伴う変化を示す図。

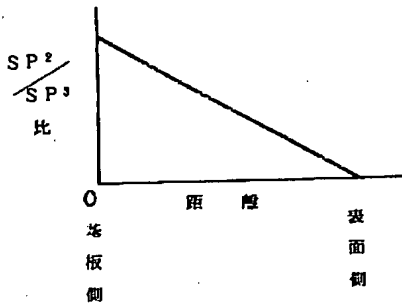
【図16】本発明に従う実施例における反応系に導入する水素量の成膜時間に伴う変化を示す図。

- 【符号の説明】
- 1…基板
  - 2, 3…硬質炭素薄膜
  - 3a～3e…硬質炭素薄膜を構成する層
  - 10…基板
  - 11…マイクロ波供給手段
  - 12…導波管
  - 13…マイクロ波導入窓
  - 14…プラズマ発生室
  - 15…ガス導入管
  - 16…プラズマ磁界発生装置
  - 17…基板ホルダー
  - 18…真空チャンバー
  - 19…グリッド
  - 20…直流電源

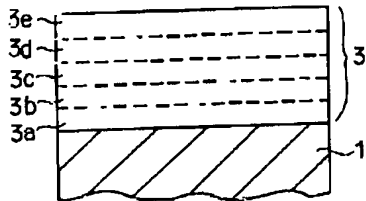
【図1】



【図2】



【図3】

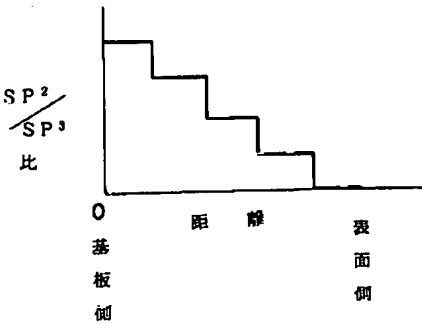




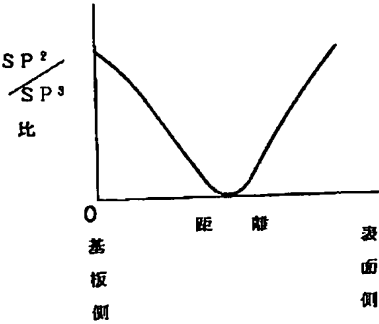
(8)

特開平11-100294

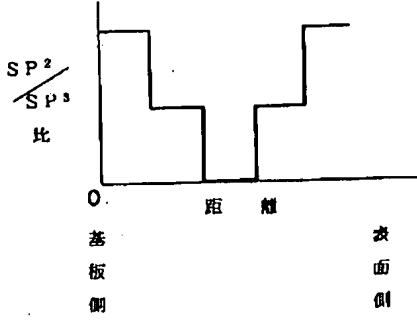
【図4】



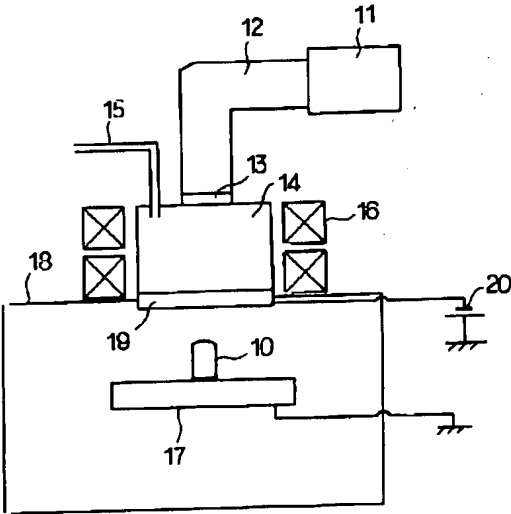
【図5】



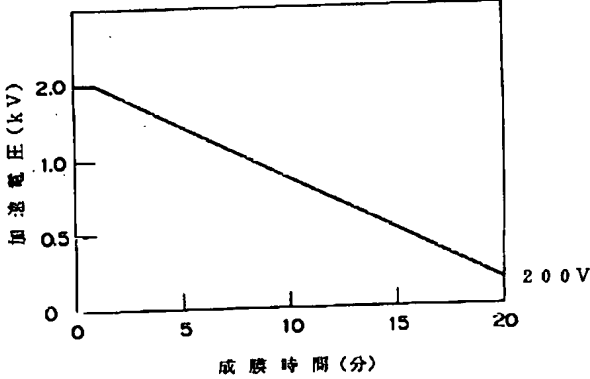
【図6】



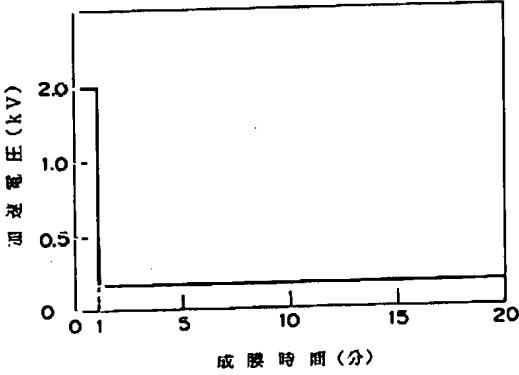
【図7】



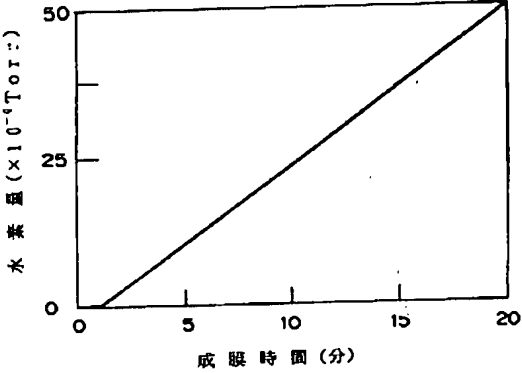
【図8】



【図10】



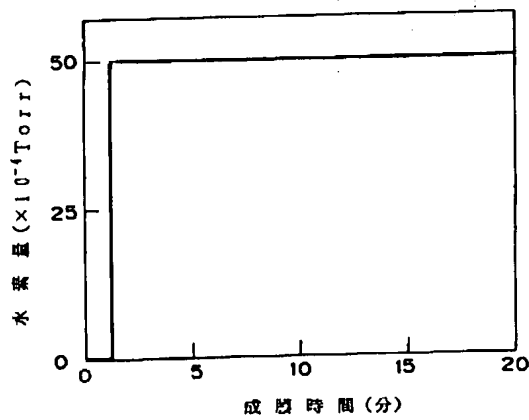
【図9】



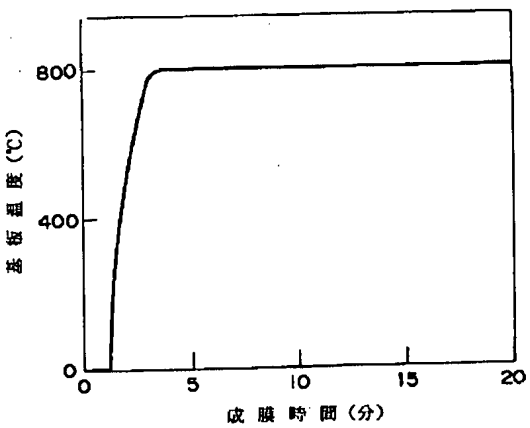
(9)

特開平11-100294

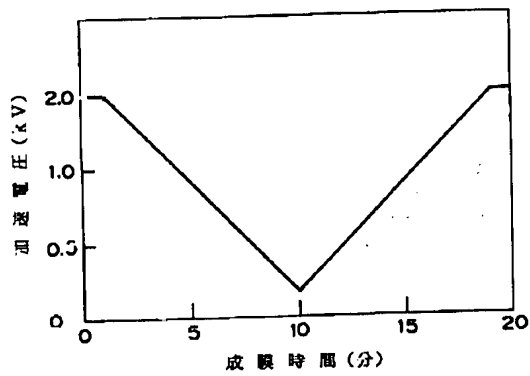
【図11】



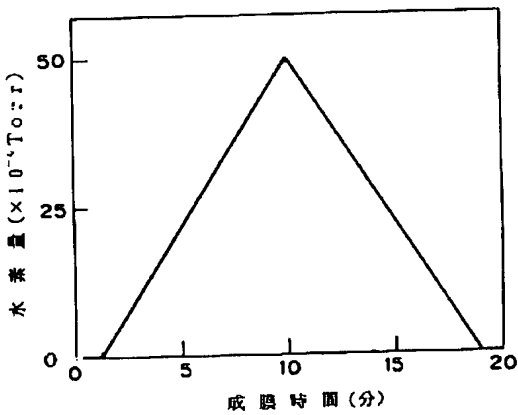
【図12】



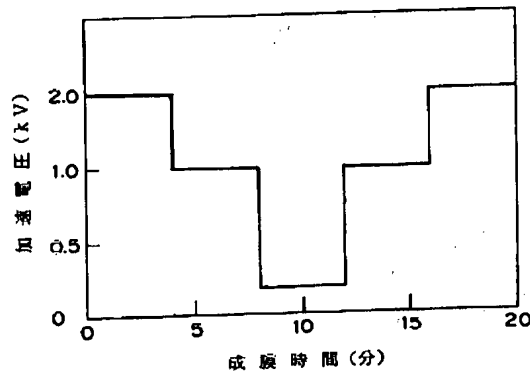
【図13】



【図14】



【図15】



【図16】

